

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-167763  
 (43) Date of publication of application : 22.06.2001

(51) Int.Cl. H01M 4/58  
 H01M 4/02  
 H01M 4/52  
 H01M 10/40

(21) Application number : 11-349782

(71) Applicant : HITACHI LTD  
 HITACHI MAXELL LTD

(22) Date of filing : 09.12.1999

(72) Inventor : YAMAKI TAKAHIRO  
 HONBOU HIDETOSHI  
 KITA FUSAJI  
 ITSU TETSUO

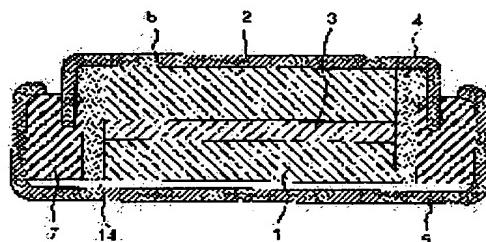
## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having a large energy density and an excellent cycle characteristic.

**SOLUTION:** A Lithium secondary battery is disclosed, which has a positive electrode 1 comprising Co-based oxides containing Li and Co, as positive electrode active substances, and a carbon-based conductive material; a negative electrode 2; and an organic electrolyte 4. The Co-based oxides contain at least one selected from Mg, Al, Mn, Ti and Sr, and the conductive material has amorphous carbons at least at its surface layer.

図 2



1…正極 2…負極 3…ヒバレータ 4…有機電解質 5…電池ケース  
 6…別に付 7…パッケージ 8…シグ 14…防止シート

(4)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-167763  
(P2001-167763A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

|                           |      |        |             |
|---------------------------|------|--------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I    | テマコード(参考)   |
| H 01 M                    | 4/58 | H 01 M | 5 H 0 0 3   |
| 4/02                      |      | 4/02   | C 5 H 0 1 4 |
| 4/52                      |      | 4/52   | 5 H 0 2 9   |
| 10/40                     |      | 10/40  | Z           |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

|          |  |         |  |
|----------|--|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平11-349782                               | (71)出願人 | 000005108<br>株式会社日立製作所<br>東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 |
| (22)出願日  | 平成11年12月9日(1999.12.9)                      | (71)出願人 | 000005810<br>日立マクセル株式会社<br>大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  |
| (72)発明者  | 山木 孝博<br>茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 | (74)代理人 | 100068504<br>弁理士 小川 勝男 (外1名)                 |
|          |  |         |  |

最終頁に続く

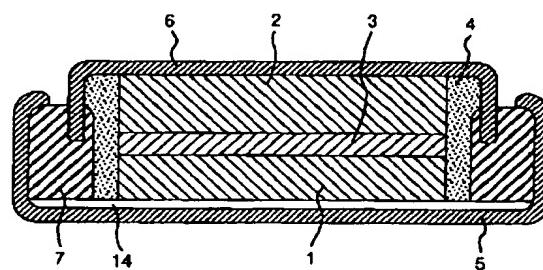
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57)【要約】

【課題】高エネルギー密度で、かつ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池の提供。

【解決手段】正極活物質としてLi<sub>x</sub>およびC<sub>60</sub>を含有するC<sub>60</sub>系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極1と、負極2と、有機電解液4を有するリチウム二次電池において、前記C<sub>60</sub>系酸化物がMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表層に非晶質炭素質を有するリチウム二次電池。

図 2



1…正極 2…負極 3…セバレータ 4…有機電解液 5…電池ケース  
6…封口板 7…パッキング 14…AL箔シート

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質としてLiおよびCoを含有するCo系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極と、負極と、有機電解液を有するリチウム二次電池において、前記Co系酸化物がMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表面に非晶質炭素質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記Co系酸化物が一般式、 $Li_xCo_yAl_2O_2$ （但し、AはMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種で、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.97 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.03$ ）で示されることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記導電材は、ラマンスペクトルにおける $1540\text{cm}^{-1}$ ～ $1600\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの半値幅が $100\text{cm}^{-1}$ 以上である請求項1または2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極活物質の放電容量が $160\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以上で、かつ、充放電を10回繰り返した際の容量保持率が80%以上である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に係わり、特に、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 正極にリチウム（Li）およびコバルト（Co）を含有するCo系酸化物を活物質として用いるリチウム二次電池は、高電圧、高容量であるためその需要がますます増えている。

【0003】 従来のCo系酸化物を用いるリチウム二次電池の構成は、コバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）が正極活物質に用いられ、負極にはLiを挿入する黒鉛等の炭素材料を含み、正極と負極を隔てるポリエチレン等の高分子多孔質フィルムにリチウム塩を有機溶媒に溶解した有機電解液が含浸されている。

【0004】 特に、LiClO<sub>4</sub>やLiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩をエチレンカーボネート（以下ECと云う）やジメチルカーボネート（以下DMCと云う）等の炭酸エステル類の混合溶媒に溶解した有機電解液が、高容量のものが得られるとして広く用いられている。

【0005】 また、Co系酸化物を正極活物質に用いる場合、正極の電気抵抗を減らす目的で導電材が正極に加えられるが、従来は化学的安定性や電気電導性の点から、黒鉛等の結晶性の高い炭素材料が用いられてきた。

【0006】 しかしながら、このようなLiCoO<sub>2</sub>を正極活物質として使用した従来のリチウム二次電池では、充電時の正極の最高電位が、金属Li基準で4.3

V程度に規定され、電池内でのLiCoO<sub>2</sub>の放電容量は $160\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 以下に制限されてきた。

【0007】 理論的には、金属Li基準で約4.8Vまで充電することにより、LiCoO<sub>2</sub>の全てのLiが放出され、理論容量は約 $274\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ に達するが、このような、エネルギー密度を高めるため充電電位を引き上げることは、充放電サイクルの進行により充放電の可逆性が著しく劣化する、いわゆるサイクル劣化の問題があつた。

【0008】 このサイクル劣化の要因として、正極の電位が金属Li基準で4.3Vを超えると、LiCoO<sub>2</sub>の結晶構造の菱面体晶から単斜晶への相転移が進行し、Liイオンの挿入と放出の可逆性が損なわれることが挙げられる。

【0009】 さらにまた、別の要因として、充電により高電位となった正極導電材である結晶性の高い炭素表面で、有機電解液を構成する有機溶媒や、リチウム塩の酸化分解が進行することが挙げられる。この影響は、従来のリチウム二次電池の金属Li基準で4.3Vの充電電位では実用上支障はないが、充電電位を引き上げるにつれて充放電効率の低下が著しくなる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 正極に用いるCo系酸化物のサイクル特性を改善するため、各種の元素を添加することが提案（例えば、特開平8-31408号公報、特開平6-44973号公報）されているが、有機電解液の分解を引き起こす充電電位の引き上げに対しては十分ではない。

【0011】 また、高電位での有機電解液の分解の問題を解決するため、有機電解液の代わりに硫化物系のリチウマイオン伝導性固体電解質を用いることが提案（特開平11-21803号公報）されているが、充放電サイクルの進行による劣化を検討するまでには至っていない。

【0012】 本発明の目的は、上記の問題を解決するため、正極活物質として用いるCo系酸化物と、正極中の導電材を規定して、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成する本発明の要旨は、正極活物質としてLiおよびCoを含有するCo系酸化物と、主成分が炭素である導電材とを含む正極と、負極と、有機電解液を有するリチウム二次電池において、前記Co系酸化物がMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ、前記導電材の少なくともその表面に非晶質炭素質を有することを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0014】 このような電池の構成により、充電時における正極の最高電位を、金属Li基準で4.4V～4.8

Vとするとことができると同時に、充放電サイクルの進行による充放電の可逆性の劣化を抑制することができる。

【0015】即ち、充電時における正極の最高電位を、金属Li基準で4.4V以上とすることで、正極活物質の放電容量を向上させることができる。これにより、電池内の正極活物質量を低減することができ、負極活物質量を増やすことができる。従って、限られた電池容積において、より高エネルギー密度のリチウム二次電池が得られる。

【0016】なお、このエネルギー密度は、正極の充電電位を高めるほど大きくなり、理論的には4.8Vまで可能であるが、サイクル劣化の点から、本発明における正極の最高電位の上限は、金属Li基準で4.6V以下がより望ましい。この正極電位の規定は、正極活物質であるCo系酸化物の物性に基因するものであるから、電池内の負極の種類によらず決められるものである。

【0017】なお、前記の充電時における正極の最高電位とは、通常二次電池を満充電状態とするのに必要な定電圧充電もしくは定電流充電における電位が相当する。しかし、充電中の電池の電圧は、充電器により制御されるものであるから、本発明で規定するところの充電時における正極の最高電位とは、充電器の充電設定電圧に基づくものであってもよい。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明におけるCo系酸化物は、Mg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するもので、充放電サイクルの進行によるCo系酸化物の、相転移に伴う充放電の可逆性の劣化を抑制する効果がある。

【0019】これは、上記の添加元素がCoやLiと置換もしくはCo系酸化物の結晶構造中に固溶することにより、菱面体晶Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>z</sub>O<sub>2</sub>の理想的な層状結晶構造が若干歪み、さらにこれらの添加元素が相転移の阻害点として作用することによるものと考えられる。添加する元素の種類は必ずしも1種である必要はなく、複数種の元素を添加してもよい。

【0020】本発明における正極活物質であるCo系酸化物は、一般式、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>A<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（但し、AはMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種であり、x、y、zはそれぞれ0.9≤x≤1.1、0.97≤y≤1.00、0.01≤z≤0.03）で表すことができる。

【0021】xの値は、Co系酸化物の作製段階における化学量論組成からのずれを示すもので、通常0.9≤x≤1.1の範囲のものがよい。

【0022】yの値は、従来のLi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>ではy=1である。yの値は特に限定されないが、y=1に近いほど高い放電容量が得られ、その望ましい値は0.97≤y≤1.00である。

【0023】またAで示す添加元素は、必ずしも1種で

ではなく、複数種の元素であってもよく、また、zの値は0.01≤z≤0.03が望ましい。これは0.01≤zであると、Liイオンの挿入と放出の可逆性に対する添加元素の効果がより十分に得られ、また、z≤0.03であるとより高い放電容量が得られる。

【0024】本発明において正極に用いる導電材は、非晶質炭素もしくは少なくとも表層に非晶質炭素質を有し主成分が炭素である導電材を用いる。これにより、高い充電電位においても有機電解液の酸化分解を抑制することができる。

【0025】導電材の構造としては、導電材全てが非晶質炭素で形成されてもよいが、導電性の点から、電気伝導率の高い黒鉛等の高結晶性の炭素材表面に、非晶質炭素層を有することがより望ましい。特に、好ましい導電材の形態としては、ラマンスペクトルにおいて、1540cm<sup>-1</sup>～1600cm<sup>-1</sup>の範囲に存在するピークの半値幅が100cm<sup>-1</sup>以上のものであり、非晶質炭素質が高結晶性の炭素材表面を十分に覆っているものである。

【0026】なお、本発明におけるラマンスペクトルの20ピークの半値幅は、図1に示すよう1800cm<sup>-1</sup>と1000cm<sup>-1</sup>の信号強度を結ぶ直線をベースラインとし、このベースラインを基準としたピーク高さの1/2の点におけるピークの幅として規定される。

【0027】本発明における表面に非晶質炭素質層を有する炭素導電材の作製法としては、例えば、液状の樹脂、ピッチやタール等に、人造黒鉛等の炭素材を浸漬後焼成することで得られる。また気相法として、プロパンやアセチレン等の炭化水素ガスを熱分解により炭素化し、これを炭素材表面に堆積させることでも作製できる。

【0028】さらに、本発明におけるリチウム二次電池の特徴として、Mg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するCo系酸化物を正極活物質として使用し、かつ、少なくともその表層に非晶質炭素質を有する炭素導電材を使用し、充電時における正極の最高電位を金属Li基準で4.4V～4.8V、望ましくは4.4V～4.6Vとすることで、電池内の正極活物質の初期放電容量が160mA·h/g以上で、かつ、規定の充放電を10回繰り返した際の電池の容量維持率80%以上のものである。

【0029】本発明の電池に用いる正極には、Co系酸化物と導電材をポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を適宜添加した合剤を基に作成される。例えば、アルミ箔などの集電材料を芯材とし成形体に仕上げたものが用いられる。

【0030】また、本発明の電池に用いる負極としては、炭素材料またはLi挿入もしくは化合物の形成が可能な材料を用いて、これに接着剤などを適宜添加した合剤をもとに作成される。例えば、合剤を溶媒に分散させ、銅箔などの集電材料に塗布乾燥後、成形体に仕上げ

たものを用いる。

【0031】炭素材料は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、あるいは、重質油、コールタール、ピッチ系繊維などを加熱処理して炭化し、粉碎することによって得られる炭素材料を用いる。また、Li挿入もしくは化合物の形成が可能な材料としては、アルミニウムなどの金属、シリコンなどを含む金属酸化物、および、炭素材料を含めたこれらの材料の複合材が挙げられる。

【0032】上記の正極と負極とを隔て、絶縁を目的とするためにポリエチレン、ポリプロピレン等の有機高分子材料で形成される多孔質フィルムや、ゲル状の有機高分子化合物等を挟み込み、これに電池内に注液した有機電解液を含浸する。

【0033】上記の有機電解液としては、従来と同様のもの、例えはリチウム塩を有機溶媒に溶解して使用することができる。該有機溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの炭酸エステル類や、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、酢酸メチル(EA)などのエステル類、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。

【0034】その他に、スルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含珪素化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒が挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。

【0035】有機溶媒に溶解させるリチウム塩にはLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>などがあり、上記溶媒に0.1~2モル/リットル溶解させる。次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0036】【実施例1】本発明の電池形態には、筒型、ボタン型、コイン型、角型などの各種の形態があるが、本実施例ではボタン型電池を例に説明する。

【0037】まず、ECとMECの混合溶媒(EC/MC=1/2)にLiPF<sub>6</sub>を1.4モル/リットル相当加えて、混合することにより有機電解液を調製した。

【0038】導電材として、平均粒径5μmの内部が黒鉛で表面に非晶質炭素質層を有する塊状の炭素材(A)を用いた。この導電材のラマンスペクトルを測定したところ1585cm<sup>-1</sup>のピークの半値幅は104cm<sup>-1</sup>であった。

【0039】次に、平均粒径7μmのAl添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>)を正極活物質とし、この活物質91.5重量%に、導電材として炭素材(A)を4.5重量%加えて混合し、結着剤として予め4重量%のポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させてスラリーにした。

【0040】この正極合剤スラリーを、正極集電体であ

るアルミニウム箔(厚さ20μm)の片面に塗布量が24.0mg/cm<sup>2</sup>となるよう均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機により正極合剤密度が3.2g/cm<sup>3</sup>になるよう圧縮成形し、所定の大きさに打ち抜き、円板状の正極を作製した。

【0041】これとは別に、平均粒径20μmの鱗片状黒鉛92重量%を、結着剤として予め8重量部のポリフッ化ビニリデンを、N-メチルピロリドンに溶解させた溶液に分散させてスラリーにした。この負極合剤スラリーを、負極集電体として銅箔(厚さ15μm)の片面に、塗布量が16.5mg/cm<sup>2</sup>となるよう塗布し、乾燥後ローラープレス機により負極合剤密度が1.5g/cm<sup>3</sup>となるよう圧縮成形し、所定の大きさに打ち抜き、円板状の負極を作製した。

【0042】次に、上記の正極1、負極2、セパレータ3の順に電池ケース5に収容した。なお、このセパレータは厚さ25μmで気孔率38%の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

【0043】また、電池ケース5の内面にはAl箔シート14を配置してある。さらに、上記の有機電解液4を注液し、ポリプロピレン製のパッキング7を介して封口し、図2に示すボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0044】図3は、上記正極1の断面をSEMで観察した場合の拡大模式断面図である。正極集電体8に、Co系酸化物9と、表面に非晶質炭素層12を有する導電材10が、結着剤13により固着されている。電池内に注液した有機電解液はこれらの隙間に浸透する。

【0045】【実施例2】実施例1とはAlの添加量が異なるCo系酸化物(LiCo<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>)を正極活物質とした以外は、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0046】【実施例3~8】正極活物質として、Mg添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.93</sub>O<sub>2</sub>)、Mn添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>)、Sr添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.99</sub>Sr<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>)、AlとMn添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.97</sub>Al<sub>0.02</sub>Mn<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>)、TiとMg添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.98</sub>Ti<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>)、およびAlとTiとMn添加Co系酸化物(LiCo<sub>0.97</sub>Al<sub>0.01</sub>Ti<sub>0.01</sub>Mn<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>)を用い、実施例1と同様にして、それぞれボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0047】【実施例9】正極の塗布量が25.5mg/cm<sup>2</sup>、負極の塗布量が15.7mg/cm<sup>2</sup>になるようにして、それぞれ電極を作製し、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0048】【実施例10】正極の塗布量が21.7mg/cm<sup>2</sup>、負極の塗布量が17.5mg/cm<sup>2</sup>になるようそれぞれ電極を作製し、実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0049】【比較例1】導電材として、平均粒径5 $\mu\text{m}$ の内部が黒鉛で表面に非晶質炭素層を有する塊状の炭素材(B)を用いた。この導電材のラマンスペクトルを測定したところ $1585\text{cm}^{-1}$ のピークの半値幅は6 $\text{cm}^{-1}$ であった。

【0050】平均粒径7 $\mu\text{m}$ の従来型の元素無添加のCo系酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )を正極活物質とし、導電材として炭素材(B)を用い、それ以外は実施例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0051】【比較例2】正極の塗布量が $26.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、負極の塗布量が $15.3\text{mg}/\text{cm}^2$ になるようそれぞれ電極を作製し、比較例1と同様にしてボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【0052】前記実施例1～8および比較例1のボタン型のリチウム二次電池について、充電電流0.5mA、正極電位が金属Li基準で4.5Vまで充電し、4.5Vに達した後は4.5Vの定電圧で2時間保持し、放電は\*

\* $0.5\text{mA}$ で3.0Vまで放電するサイクルを繰り返す、充放電試験を行った。

【0053】前記実施例9のボタン型のリチウム二次電池については、上記の充放電試験における充電正極電位を金属Li基準で4.4Vとした充放電試験を行った。

【0054】同様に前記実施例10のボタン型のリチウム二次電池については、充電正極電位を金属Li基準で4.6Vとした充放電試験を行った。

【0055】前記比較例2のボタン型のリチウム二次電池については、上記の充放電試験における充電正極電位を、従来のリチウム二次電池と同様の金属Li基準で4.3Vとした充放電試験を行った。

【0056】以上の充放電試験における電池の初期容量値と、正極活物質初期放電容量および10サイクル後の電池の容量維持率を表1に示す。

### 【0057】

【表1】

表 1

|       | 正極活物質  | 導電材 | 充電正極電位<br>(V:金属Li基準) | 電池初期容量<br>(mAh) | 正極活物質初期<br>放電容量(mAh/g) | 10サイクル後<br>容量維持率(%) |
|-------|--|-----|----------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| 実施例1  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.5                  | 3.99            | 182                    | 95                  |
| 実施例2  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.5                  | 4.12            | 188                    | 94                  |
| 実施例3  | $\text{LiCoMg}_{0.0}\text{O}_2$  | (A) | 4.5                  | 4.17            | 190                    | 98                  |
| 実施例4  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.5                  | 4.05            | 184                    | 97                  |
| 実施例5  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Sr}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.5                  | 4.24            | 193                    | 93                  |
| 実施例6  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{Mn}_{0.0}\text{O}_2$                | (A) | 4.5                  | 4.00            | 182                    | 95                  |
| 実施例7  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.0}\text{Mg}_{0.0}\text{O}_2$                | (A) | 4.5                  | 4.07            | 184                    | 95                  |
| 実施例8  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{Ti}_{0.0}\text{Mn}_{0.0}\text{O}_2$ | (A) | 4.5                  | 4.00            | 182                    | 93                  |
| 実施例9  | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.4                  | 3.86            | 165                    | 97                  |
| 実施例10 | $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.0}\text{O}_2$                               | (A) | 4.6                  | 4.19            | 211                    | 89                  |
| 比較例1  | $\text{LiCoO}_2$   | (B) | 4.5                  | 4.15            | 189                    | 75                  |
| 比較例2  | $\text{LiCoO}_2$   | (B) | 4.3                  | 3.82            | 157                    | 95                  |

【0058】従来のリチウム二次電池の構成では、比較例1に示すよう充電電位を4.5Vとすることで、正極活物質の初期放電容量は高いものの、容量維持率が低くサイクル特性が劣る。さらに比較例2に示すよう、サイクル特性を維持するためには、充電電位を4.3Vとし、正極活物質の初期放電容量を低く押さえなければならない。

【0059】これに対し、実施例1～10においては、正極活物質の初期放電容量 $160\text{mA h/g}$ 以上で電池の放電容量が高く、かつ、容量維持率が80%以上とサイクル特性にも優れることが分かる。

### 【0060】

【発明の効果】本発明によれば、正極にMg、Al、Mn、TiおよびSrから選ばれる少なくとも1種を含有するCo系酸化物を活物質として用い、かつ、少なくとも表層に非晶質炭素質を有する炭素導電材を用いること

で、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】表層が非晶質炭素である炭素材のラマンスペクトルのグラフである。

【図2】本発明のリチウム二次電池の構成の一例を示すボタン型リチウム二次電池の縦断面図である。

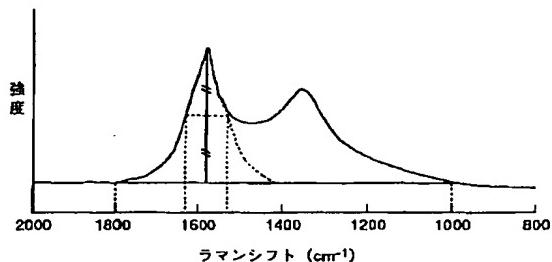
【図3】本発明のリチウム二次電池の構成の一例を示す正極の断面の拡大模式図である。

### 【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…有機電解液、5…電池ケース、6…封口板、7…パッキング、8…正極集電体、9…Co系酸化物、10…導電材、11…黒鉛、12…非晶質炭素層、13…接着剤、14…A1箔シート。

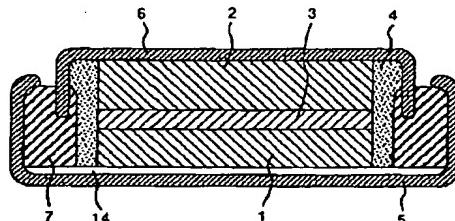
【図1】

図 1



【図2】

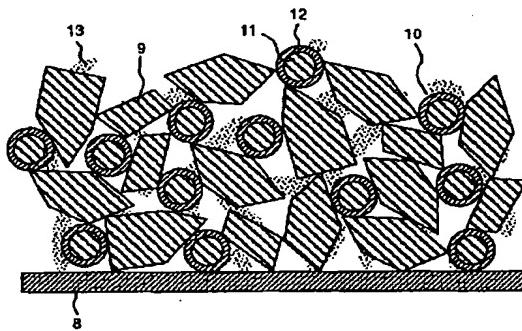
図 2



1…正極 2…負極 3…セパレータ 4…有機電解液 5…電池ケース  
6…封口板 7…パッキング 14…AL箔シート

【図3】

図 3



8…正極集電体 9…Co系酸化物 10…導電材  
11…黒鉛 12…非晶質炭素層 13…結合剤

## フロントページの続き

(72) 発明者 本棒 英利  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 喜多 房次  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 伊津 哲夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB05 BC01 BC06  
BD00 BD03  
5H014 AA01 EE10 HH00 HH01 HH04  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07  
AM03 AM05 AM07 BJ03 DJ16  
DJ17 HJ02 HJ13 HJ19

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成18年3月16日(2006.3.16)

【公開番号】特開2001-167763(P2001-167763A)

【公開日】平成13年6月22日(2001.6.22)

【出願番号】特願平11-349782

【国際特許分類】

|         |       |            |
|---------|-------|------------|
| H O 1 M | 4/58  | (2006. 01) |
| H O 1 M | 4/02  | (2006. 01) |
| H O 1 M | 4/52  | (2006. 01) |
| H O 1 M | 10/40 | (2006. 01) |

【F I】

|         |       |   |
|---------|-------|---|
| H O 1 M | 4/58  |   |
| H O 1 M | 4/02  | C |
| H O 1 M | 4/52  |   |
| H O 1 M | 10/40 | Z |

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月27日(2006.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

【実施例3～8】

正極活性物質として、Mg添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ )、Mn添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ )、Sr添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$ )、AlとMn添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ )、TiとMg添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ )、およびAlとTiとMn添加Co系酸化物( $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ )を用い、実施例1と同様にして、それぞれボタン型のリチウム二次電池を作製した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

【表 1】

表 1

|       | 正極活物質   | 導電材 | 充電正極電位<br>(V; 金属Li基準) | 電池初期容量<br>(mAh) | 正極活物質初期<br>放電容量(mAh/g) | 容量維持率<br>(%) |
|-------|---|-----|-----------------------|-----------------|------------------------|--------------|
| 実施例1  | LiCo <sub>0.9</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 3. 9 9          | 1. 8 2                 | 9 5          |
| 実施例2  | LiCo <sub>0.9</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 4. 1 2          | 1. 8 8                 | 9 4          |
| 実施例3  | LiCo <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 4. 1 7          | 1. 9 0                 | 9 8          |
| 実施例4  | LiCo <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 4. 0 5          | 1. 8 4                 | 9 7          |
| 実施例5  | LiCo <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 4. 2 4          | 1. 9 3                 | 9 3          |
| 実施例6  | LiCo <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 5                  | 4. 0 0          | 1. 8 2                 | 9 5          |
| 実施例7  | LiCo <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                    | (A) | 4. 5                  | 4. 0 7          | 1. 8 4                 | 9 5          |
| 実施例8  | LiCo <sub>0.9</sub> Al <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> | (A) | 4. 5                  | 4. 0 0          | 1. 8 2                 | 9 3          |
| 実施例9  | LiCo <sub>0.9</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 4                  | 3. 8 6          | 1. 6 5                 | 9 7          |
| 実施例10 | LiCo <sub>0.9</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>                                       | (A) | 4. 6                  | 4. 1 9          | 2. 1 1                 | 8 9          |
| 比較例1  | LiCoO <sub>2</sub>  | (B) | 4. 5                  | 4. 1 5          | 1. 8 9                 | 7 5          |
| 比較例2  | LiCoO <sub>2</sub>  | (B) | 4. 3                  | 3. 8 2          | 1. 5 7                 | 9 5          |